

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2001年 7月10日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-208980

[ST.10/C]:

[JP2001-208980]

出 願 人

Applicant(s): 住友化学工業株式会社

2002年 2月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2002-3008527

【書類名】 特許願

【整理番号】 P153080

【提出日】 平成13年 7月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/14  
H01L 21/304

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 松見 泰夫

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 上田 和正

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属研磨材組成物及び研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

キレート樹脂粒子、無機粒子及び研磨促進剤を含有してなることを特徴とする金属研磨材組成物。

【請求項 2】

研磨促進剤が、硝酸または硝酸塩である請求項 1 記載の金属研磨材組成物。

【請求項 3】

研磨促進剤が、硝酸または硝酸アンモニウムである請求項 1 または 2 記載の金属研磨材組成物。

【請求項 4】

キレート樹脂粒子が、酸素原子、窒素原子、イオウ原子およびリン原子からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の原子を含む官能基を有するキレート樹脂粒子である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の金属研磨材組成物。

【請求項 5】

キレート樹脂粒子が、アミノカルボン酸基、アミノホスホン酸基およびイミノ二酢酸基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有するキレート樹脂粒子である請求項 1 ～ 4 記載の金属研磨材組成物。

【請求項 6】

キレート樹脂粒子が、平均粒径が  $1.0 \mu\text{m}$  以下の粒子である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の金属研磨材組成物。

【請求項 7】

無機粒子が、コロイダルシリカである請求項 1 ～ 6 記載の金属研磨材組成物。

【請求項 8】

キレート樹脂粒子の平均粒子径を A、無機粒子の平均粒子径を B とした時、その平均粒子径の比 ( $A/B$ ) が 30 以上である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の金属研磨材組成物。

【請求項 9】

無機粒子の濃度が 6 ～ 3 0 重量 % である請求項 1 ～ 8 記載の金属研磨材組成物

。

【請求項 1 0】

スラリーにした時の金属研磨材組成物の p H が 3 ～ 1 0 である請求項 1 ～ 9 記載の金属研磨材組成物。

【請求項 1 1】

半導体デバイスの金属膜研磨用である請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の金属研磨材組成物。

【請求項 1 2】

金属が、タンタルを含有する金属である請求項 1 1 記載の金属研磨材組成物。

【請求項 1 3】

金属が、金属タンタル又は窒化タンタルである請求項 1 1 または 1 2 のいずれかに記載の金属研磨材組成物。

【請求項 1 4】

請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の金属研磨材組成物を用いることを特徴とする金属の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属研磨材組成物及び該組成物を用いた金属の研磨方法に関する。更に詳しくは、本発明は、半導体デバイスの金属膜を速い速度で研磨し得る金属研磨材組成物、及び該組成物を用いた金属の研磨方法に関する。

【 0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、L S I の高集積化、高性能化のために様々な微細加工技術の研究開発が行なわれている。これらの中で、研磨剤と被研磨体の間の化学的作用と研磨剤中の研磨粒子の機械的作用とを複合化させた技術である、化学的機械研磨方法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下 C M P と省略する）は、多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み金属配線の形成、埋め込

み素子分離などに重要な技術であるため、種々の検討がなされている。

【0003】

例えば、特開平10-310766号公報には、二酸化ケイ素などの研磨材、アンモニウム化合物、水からなる研磨材組成物が開示されており、キレート性化合物を添加してもよいことも開示されている。しかしながら、該キレート性化合物は製品の品質保持や安定化の目的のために添加されており、該研磨材組成物を用いて研磨を行なったが、満足な研磨速度を得ることはできなかった。

【0004】

また、特開平4-363385号公報には、キレート性化合物、アルミナ、アルミニウム塩、水からなる研磨材組成物が開示されており、特開平11-21545号公報には、キレート性化合物、二酸化ケイ素などの研磨材、金属塩、水からなる研磨材組成物が開示されている。

しかしながら、これらの研磨材組成物を用いて研磨を行なった場合も、満足な研磨速度が得ることはできなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、金属を速い速度で研磨することができる金属研磨材組成物、及び該組成物を用いた金属の研磨方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記したような問題がない金属研磨材組成物を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、キレート樹脂粒子、無機粒子及び研磨促進剤を含有してなる金属研磨材組成物が、半導体デバイスの金属膜の研磨に用いた場合、速い速度で金属膜を研磨することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、キレート樹脂粒子、無機粒子及び研磨促進剤を含有してなることを特徴とする金属研磨材組成物に係るものである。

また、本発明は、該金属研磨材組成物を用いる金属の研磨方法に係るものである。

【0007】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の金属研磨材組成物は、キレート樹脂粒子、無機粒子及び研磨促進剤を含有してなる。

## 【0008】

キレート樹脂粒子は、無機粒子と研磨促進剤と共に用いることにより、化学的作用により研磨を促進するものである。

キレート樹脂粒子は、金属と錯体を形成する配位原子を複数個有する多座配位子を表面に持つものである。一般的に、2つ以上の配位原子を持つ多座配位子が金属イオンに結合すると、キレート環を形成し、単座配位子が配位した錯体よりも安定度が大きくなる性質を有するため、研磨対象金属イオンを捕捉する能力が大きくなり化学的作用を増大することができる。

キレート樹脂粒子が有する官能基としては、酸素原子、窒素原子、イオウ原子およびリン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を含む官能基が挙げられる。

## 【0009】

該官能基としては、例えば、アミノカルボン酸基、アミノホスホン酸基およびイミノ二酢酸基などが挙げられるが、金属イオンを捕捉する能力の観点から、イミノ二酢酸基が好ましい。

## 【0010】

キレート樹脂粒子の官能基は、樹脂の粒子表面に存在することが好ましいが、粒子表面に存在しなくとも、研磨時の応力等で粒子が破碎したり、コーティング膜が剥がれるなどして金属を捕捉する官能基が表面に露出し被研磨金属と接触し得るものであれば、同様の効果が得られるので、好ましく使用される。

## 【0011】

キレート樹脂粒子は、公知の方法により製造することができる。例えば、目的とする官能基を有するモノマーを重合させる方法、重合したポリマー粒子の有する官能基を目的とする官能基に化学変換させる方法などが挙げられる。

## 【0012】

キレート樹脂粒子は、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下の粒子であることが好ましい。該粒子の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下では、研磨表面の加工精度がさらに向上する傾向がある。該粒子の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ を超えると、研磨表面にスクラッチが発生する傾向があり、半導体デバイスの信頼性が低下する傾向がある。

ここで、本発明において、平均粒径とは、動的光散乱法により測定した平均粒径（平均二次粒径）をいう。

#### 【0013】

平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下のキレート樹脂粒子は、重合により直接、製造することもできるが、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ よりも大きい重合体粒子を湿式粉碎することによっても得ることができる。

該湿式粉碎には、例えば、振動ミル、ボールミル等の公知の粉碎装置を用いることができる。粉碎装置等からの金属汚染を避ける等のため、接液部にジルコニアやポリマーを用いることが好ましい。また必要に応じて、湿式の重力沈降、遠心沈降、フィルタリング等の操作により、粗大粒子を分級し、所望の粒度に整粒して用いてもよい。

#### 【0014】

また、湿式粉碎を行う前に乾式粉碎により粗砕処理を行うことは、湿式粉碎時における粉碎効率を上げられるために好適である。乾式粉碎の方法としては、例えば、ジョークラッシャー、ジャイレトリクラッシャー、ロールクラッシャー、エッジランナー、ハンマークラッシャー、ボールミル、ジョットミル、ディスククラッシャー等の公知の粉碎装置を用いることができる。粉碎装置等からの金属汚染を避ける等のため、接触部にジルコニアやポリマーを用いることが好ましい。また必要に応じて、乾式の風力分級等の装置により、粗大粒子を分級し、所望の粒度に整粒して用いてもよい。

#### 【0015】

本発明の研磨材組成物におけるキレート樹脂粒子の濃度は $0.1\sim 20$ 重量%が好ましい。キレート樹脂粒子の濃度が $0.1$ 重量%未満では、十分な研磨速度を持つことができなくなる傾向があり、一方、キレート樹脂粒子の濃度が $20$ 重量%を超えると、更なる研磨性能が望めず、研磨剤としての製造コストだけが増大



する傾向がある。

【0016】

本発明に使用される無機粒子としては、例えば、シリカ、アルミノシリケート、酸化セリウム、二酸化マンガン、ジルコニアなどの金属酸化物からなる無機粒子が挙げられる。これらの無機粒子の中で、硬度が他の無機粒子より柔らかくて金属膜にスクラッチを発生させ難く、かつ水に対して比重が近いこと、沈降し難いという観点からシリカ粒子が好ましく、安価でかつ粒子の形状が球形に近いこと、スクラッチを発生させ難いという観点からコロイダルシリカがより好ましい。これらの無機粒子は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】

キレート樹脂粒子の平均粒子径をA、無機粒子の平均粒子径をBとした時、平均粒子径の比(A/B)が30以上であることが好ましい。平均粒子径の比(A/B)が30未満の場合、研磨速度が低下する傾向がある。

【0018】

本発明の研磨材組成物における無機粒子の濃度は6～30重量%が好ましく、6～20重量%がより好ましい。無機粒子の濃度が6重量%未満では、十分な研磨速度を持つことができなくなる傾向があり、一方、無機粒子の濃度が30重量%を超えると、更なる研磨性能が望めず、研磨剤としての製造コストだけが増大する傾向がある。

【0019】

本発明に使用される研磨促進剤としては、例えば、硝酸、またはその塩が挙げられる。具体的には、硝酸、硝酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、ベリリウム塩、マグネシウム塩、またはカルシウム塩が挙げられる。但し、適用する基板が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染を避けるため、硝酸、または、硝酸アンモニウムが好ましく使用される。

【0020】

本発明の研磨材組成物における研磨促進剤の濃度は0.1～20重量%が好ましい。研磨促進剤の濃度が0.1重量%未満では、十分な研磨速度を持つことがで

きなくなる傾向があり、一方、研磨促進剤の濃度が20重量%を超えると、更なる研磨性能が望めず、研磨剤としての製造コストだけが増大する傾向がある。

## 【0021】

本発明の研磨材組成物は、通常、水に分散してスラリーとして用いられ、その時のpHは3～10が好ましく、より好ましいpHは4～9である。

該研磨材組成物にはpH調整剤を添加してもよく、該pH調整剤としては、公知の酸やアルカリを用いることができるが、金属イオンを含まない、磷酸、硫酸、水酸化アンモニウム、アミン等の酸やアルカリを使用することが好ましい。

## 【0022】

本発明の研磨材組成物は、被研磨対象膜の種類によって、スクラッチやディッシングなどを発生させないように、界面活性剤、腐食防止剤などを添加して使用することも可能である。

## 【0023】

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性系が使用でき、2種類以上を組み合わせ使用することもできる。

## 【0024】

腐食防止剤としては、公知の腐食防止剤を用いることができるが、ベンゾトリアゾールやベンゾトリアゾール誘導体を使用することが好ましい。腐食防止剤の濃度は、該組成物に対して約0.01～1.0重量%の範囲であることが好ましい。

## 【0025】

本発明の研磨材組成物は、酸化剤を配合することにより、さらに研磨速度を向上させることができる。

酸化剤としては、例えば、過酸化水素、沃素酸、沃素酸塩などの公知の酸化剤が挙げられ、これらの中で、過酸化水素が好ましい。

## 【0026】

酸化剤の含有量は、通常、該組成物に対して、約0.1～15重量%である。該酸化剤の濃度が0.1重量%未満の場合には、研磨速度を向上させる効果が発現しにくい傾向があり、他方15重量%を超えても、濃度に見合った研磨速度の向

上は認められない傾向がある。

【 0 0 2 7 】

本発明の研磨剤組成物の調製は、混合順序等は特に制限されるものではない。水に分散してスラリーにする場合には、公知の方法、例えば、ホモジナイザー、超音波、湿式媒体ミル等による分散方法などが適用できる。

また、酸化剤を配合する場合には、あらかじめ、全ての成分を混合してもよいし、あるいは、酸化剤とそれ以外を別々に調製し、使用時に両者を混合して本発明の組成物としてもよい。

さらに、本発明の研磨材組成物は、比較的高濃度の原液を調製し、使用時に希釈して実際の研磨加工時に用いてもよい。

【 0 0 2 8 】

このようにして得られる本発明の研磨材組成物は、半導体デバイス製造時の金属膜研磨用途に好適に使用される。

被研磨対象金属膜としては、純アルミニウム (A l) 膜、アルミニウム-シリカ-銅 (A l S i C u) 合金、アルミニウム-銅 (A l C u) 合金などのアルミニウムを主成分とする合金からなる膜、純銅 (C u) 膜、タングステン膜、チタン膜、チタン窒化膜、タンタル膜、窒化タンタル膜などがあげられ、好ましくは、タンタルを含有する金属膜、より好ましくは、タンタル膜や窒化タンタル膜が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

本発明の研磨方法は、金属を化学的機械研磨により研磨する方法であって、研磨材組成物として本発明の金属研磨材組成物を用いることが特徴である。

本発明の研磨方法によれば、速い速度で金属を研磨することができる。

【 0 0 3 0 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明が実施例により限定されるものでないことは言うまでもない。

【 0 0 3 1 】

なお、スラリー中の粒子の平均粒径は、マイクロトラック J P A 粒度分析計 (

日機装株式会社製) により累積 5 0 % 径を測定して、これを平均粒径とした。

また、研磨速度は、スパッタリングで成膜したタンタル膜が付いたウェハーを下記条件で研磨することにより測定した。

[研磨条件]

研磨機: MECAPOL E-460 (PRESI 社)

パッド: ポリウレタンタイプ

回転定盤の回転数: 6 0 r p m

ウェハー保持台の回転数: 6 0 r p m

研磨圧力: 2 0 0 g / c m<sup>2</sup>

研磨剤流量: 1 0 0 m l / 分

研磨時間: 1 分

【0032】

実施例 1

(キレート樹脂スラリーの調製)

イミノ二酢酸基を官能基として有するキレート樹脂 (商品名: スミキレート MC-700、住友化学工業社製) 3 k g をハンマーミル (回転数 1 4 0 0 0 r p m、スクリーン径  $\phi$  1. 0 m m) で乾式粉碎を行った。平均粒径は 1 2 6  $\mu$  m であった。得られた粉碎品を再度ハンマーミル (回転数 1 4 0 0 0 r p m、スクリーン径  $\phi$  0. 3 m m) で乾式粉碎を行った。平均粒径は 9 1  $\mu$  m であった。得られた粉碎品 3 0 0 g に純水 3 1 0 g を加え、5 m m  $\phi$  のジルコニアボールを用いて回転数 7 0 r p m、処理時間 3 0 時間の条件でボールミル処理を行った。得られたスラリー中の樹脂粒子の平均粒子径は 0. 3 4 4  $\mu$  m であった。

【0033】

(研磨剤の調整)

得られた樹脂粒子スラリーと、無機粒子としてのコロイダルシリカ A (平均粒径 0. 0 1 0  $\mu$  m)、研磨促進剤としての硝酸、酸化剤としての過酸化水素を表 1 の組成となるように調製し、研磨材組成物を得た。結果を表 1 に示す。

【0034】

## 実施例 2

硝酸を硝酸アンモニウムに代えた以外は実施例 1 と同様にして、研磨材組成物を得た。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 5 】

## 比較例 1

上記樹脂粒子スラリーの調製で得られた樹脂粒子と、研磨促進剤としての硝酸アンモニウム、酸化剤としての過酸化水素を表 1 の組成となるように調整し、研磨材組成物を得た。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 6 】

## 比較例 2

上記コロイダルシリカ A（平均粒子径 0. 0 1 0  $\mu$  m）と、研磨促進剤としての硝酸アンモニウム、酸化剤としての過酸化水素を表 1 の組成となるように調製し、研磨材組成物を得た。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 7 】

## 比較例 3

上記樹脂粒子スラリーの調整で得られた樹脂粒子と、無機粒子としてのコロイダルシリカ A（平均粒径 0. 0 1 0  $\mu$  m）、酸化剤としての過酸化水素を表 1 の組成となるように調製し、研磨材組成物を得た。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 8 】

## 比較例 4

キレート樹脂を解砕した樹脂粒子スラリーに代えて、キレート性化合物としてグリシンを用い、研磨促進剤としての硝酸アンモニウム、酸化剤としての過酸化水素を表 1 の組成となるように調製し、研磨材組成物を得た。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 9 】

## 実施例 3

実施例 1 で得られた樹脂粒子スラリーと、無機粒子としてのコロイダルシリカ B（平均粒子径 0. 1 2 2  $\mu$  m）、研磨促進剤としての硝酸アンモニウム、酸化剤としての過酸化水素を表 1 の組成となるように調製し、研磨材組成物を得た。結果を表 1 に示す。

## 【0040】

## 比較例 5

上記コロイダルシリカ B（平均粒子径 0.122  $\mu\text{m}$ ）、研磨促進剤としての硝酸アンモニウム、酸化剤としての過酸化水素を表 1 の組成となるように調製し、研磨材組成物を得た。結果を表 1 に示す。

## 【0041】

【表 1】

スラリー組成 (重量%)	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 3	比較例 5
キレート樹脂粒子	10	10	10		10		10	
キレート性化合物						5.0		
無機粒子	8.3	8.3		8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
研磨促進剤	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0	2.0	2.0
酸化剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
pH	4.0	8.6	8.7	4.0	9.5	4.7	8.9	7.1
研磨速度 (Å/min)	922	632	40	355	184	399	480	369

## 【0042】

表 1 の結果より、キレート樹脂粒子と無機粒子と硝酸または硝酸塩とを混合した研磨剤による研磨では、タンタル膜を高速に研磨することができた。また、研磨後の表面にスクラッチは観察されなかった。一方、キレート樹脂の代わりにキレート剤を用いた研磨剤では、タンタル膜の研磨速度は低かった。

## 【0043】

## 【発明の効果】

本発明の研磨剤を使用することにより、半導体デバイス製造時に被研磨体である

金属膜を速い速度で研磨することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

金属を速い速度で研磨することができる金属研磨材組成物、及び該組成物を用いた金属の研磨方法を提供する。

【解決手段】

〔1〕キレート樹脂粒子、無機粒子及び研磨促進剤を含有してなることを特徴とする金属研磨材組成物。

〔2〕研磨促進剤が、硝酸または硝酸塩である〔1〕記載の金属研磨材組成物。

〔3〕キレート樹脂粒子が、酸素原子、窒素原子、イオウ原子およびリン原子からなる群から選ばれた少なくとも1種の原子を含む官能基を有するキレート樹脂粒子である〔1〕または〔2〕記載の金属研磨材組成物。

〔4〕〔1〕～〔3〕記載の金属研磨材組成物を用いる金属の研磨方法。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社